

METHOD FOR FORMING SILICA COAT FILM BY LOW TEMPERATURE BAKING

Publication number: JP6052796
Publication date: 1994-02-25
Inventor: YAMANAKA AKIHIKO
Applicant: COLCOAT ENG KK
Classification:
- international: **H01J9/20; H01J9/20; (IPC1-7): H01J9/20**
- european:
Application number: JP19910276396 19910930
Priority number(s): JP19910276396 19910930

Report a data error here

Abstract of JP6052796

PURPOSE:To form a silica coat film excellent in hardness and adhesion at low cost by applying an alcoholic silica sol obtained by hydrolyzing a lower alkyl silicate in alcohol onto a covered object, and baking it at low temperature. **CONSTITUTION:**A lower alkyl silicate (e.g. tetramethoxysilane) represented by the formula Si(OR)_4 (R is methyl or ethyl) is hydrolyzed in methanol and/or ethanol to prepare an alcoholic silica sol. The hydrolysis rate is suitably about 300-1500%. Then, the alcoholic silica sol is diluted with a solvent selected from alcohols, esters and ketons, as occasion demands, and applied onto a covered object (e.g. cathode-ray tube face surface) to form a coating film. Then, the coating film is baked at a low temperature under the conditions of about r.t. - 100 deg.C and 30-60mins. to form a silica coat film.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-52796

(43)公開日 平成6年(1994)2月25日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 J 9/20

識別記号

A 7161-5E

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-276396

(22)出願日 平成3年(1991)9月30日

(71)出願人 000105729

コルコートエンジニアリング株式会社
東京都大田区大森西3丁目28番6号

(72)発明者 山中 昭彦

埼玉県行田市大字渡柳1131番地

(74)代理人 弁理士 水野 喜夫

(54)【発明の名称】 低温焼成によるシリカコート膜の形成法

(57)【要約】

【目的】 CRTフェース面などのノングレア処理技術としてシリカコート法が注目されているが、特性に優れたノングレア被膜を形成するにはベーキング条件として高温(150~200℃)で長時間の焼成条件が必要である。本発明は従来と比較して格段に低い温度(室温~100℃)で焼成でき、かつ特性に優れたノングレア被膜を形成することができる低温焼成によるシリカコート膜の形成法を提供する。

【構成】 低温焼成によるシリカコート膜の形成法において、一般式 $Si(OR)_4$ (但し、Rはメチル基またはエチル基を示す。) で表わされる低級アルキルシリケートをメタノール及び/又はエタノール中で加水分解して調製したアルコール性シリカゾルを被覆対象物上に塗布してコーティング膜を形成し、次いで低温焼成によりシリカコート膜とする低温焼成によるシリカコート膜の形成法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 低温焼成によるシリカコート膜の形成法において、

一般式 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、……(1)

(但し、Rはメチル基またはエチル基を示す。)で表わされる低級アルキルシリケートをメタノール及び/又はエタノール中で加水分解して調製したアルコール性シリカゾルを被覆対象物上に塗布してコーティング膜を形成し、次いで低温焼成によりシリカコート膜とする低温焼成によるシリカコート膜の形成法。

【請求項2】 低温焼成が、室温～100℃、30～60分の条件で行なわれるものである請求項1に記載の低温焼成によるシリカコート膜の形成法。

【請求項3】 被覆対象物がブラウン管フェース面または液晶ディスプレイ面である請求項1に記載の低温焼成によるシリカコート膜の形成法。

【請求項4】 加水分解率が、300～1500%である請求項1に記載の低温焼成によるシリカコート膜の形成法。

【請求項5】 アルコール性シリカゾルが、 SiO_2 濃度として、1～10%の固形分濃度を有するものである請求項1に記載の低温焼成によるシリカコート膜の形成法。

【請求項6】 アルコール性シリカゾルが、アルコール、エステル及びケトンから選ばれる少なくとも1種の溶媒で希釈されたものである請求項1に記載の低温焼成によるシリカコート膜の形成法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、種々の被覆(コーティング)対象物に塗布し、かつ極めて低温度の焼成により強固な無機質のシリカコート膜を形成するための低温焼成によるシリカコート膜の形成法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】造膜性シリケートの応用例としてCRT(陰極線管)や液晶ディスプレイ装置のフェース面上にコーティングし、焼成することによりノングレア被膜(防眩性被膜、乱反射性被膜)を形成する、いわゆるシリカコート法によるノングレア処理技術がある。周知のように、例えば最近のディスプレイ用カラー受像管(CRT)の技術開発は、高解像度化にはもとより、ディスプレイ使用者に対する見やすさや安全性の向上に努力が払われている。そして、このような開発動向を反映して、ディスプレイ表面のシリカコート法によるノングレア処理技術に対しても、ますます要求性能が高まってきている。

【0003】従来よりシリカコート法によるノングレア処理技術に関して、以下のようなものが報告されている。

【0004】(1) 実公昭50-26277号には実

公昭44-11150号に示される珪酸のアルカリ塩水溶液(通称水ガラス)を用いる欠点、即ち水溶液であるため、スプレー塗布後に流動状態になり易く、乱反射性の緻密な凹凸状の粗面が形成されにくいという欠点を改善する技術が開示されている。より具体的には、ブラウン管表面に四塩化珪素(SiCl_4)とアルコール類またはエステル類の混和溶液(非水系)を吹付け、熱処理することにより、ブラウン管表面に外光を拡散反射させて画像を見やすくするための微細な凹凸状の被膜を形成した、いわゆるノングレア処理されたブラウン管が提示されている。

【0005】(2) 特開昭60-109134号には、加水分解した珪酸エステル、アルコール、水、及び塩酸(及び/又は硝酸)から成る処理液を、予め40～90℃に予熱したブラウン管フェース面に塗布し、次いで100～200℃で加熱焼成して光拡散層を形成することを特徴とした光拡散層を有するブラウン管の製造方法が開示されている。なお、予めブラウン管フェース面を40～90℃に予熱するのは、処理液により良好な拡散層が得られ、かつ焼成後の膜の固着力を大きくするためである。前記引用公報において、処理液として、エタノール等の溶媒100mlに対し、エチルシリケートを0.0025～0.025モル(具体的には加水分解生成物であるエチルシリケート40)、該エチルシリケートのモル数の12倍以上の水、及び触媒量の塩酸を配合したものが示されている。そして、単量体性の珪素化合物(例えば四塩化珪素)と比較して、予め加水分解された(別言すればオリゴマー性の)珪酸エステルを用いた方が特性に優れていることを示している。

【0006】(3) 特開昭61-118932号には、ブラウン管の前面パネルの外表面に $\text{Si}(\text{OR})_4$ のアルコール溶液、または HNO_3 を添加した $\text{Si}(\text{OR})_4$ のアルコール溶液(但し、Rはアルキル基を示す。)を吹付け塗布した後、80～150℃で焼成することを特徴とした前面パネルの表面に SiO_2 から成る透明で防眩性の微細な凹凸被膜を有するブラウン管の製造方法が開示されている。なお、 HNO_3 を添加するのは形成される膜の接着強度を向上させるためであり、膜強度について他の強化手段が採用されれば不要とされるものである。また、前記引用公報には、80～150℃(パネル表面温度)の低温焼成により、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ のシロキサン構造の一部に、 $\text{Si}-\text{OH}$ のシラノール基を残すことができるため帯電防止効果が得られることも示されている。前記引用公報において、具体的な吹付け液として溶質が $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、溶媒がエタノール、その他の成分が水と HNO_3 から成るものが示され、また該吹付け液を前面パネルの外表面にスプレー塗布し80～150℃の焼成温度(30分間保持)によりシリカコート膜を形成することが示されている。

【0007】(4) 特開昭63-160131号に

は、ポリアルキルシロキサンを含む溶液をフェースプレート上に塗布し、次いで縮合反応させて該フェースプレートの表面に SiO_2 膜を形成することを特徴とした陰極線管(CRT)の製造方法が開示されている。この引用公報のものは、前記特開昭61-118932号に開示された方法を改良しようとするものと認められる。即ち、前記特開昭61-118932号におい付着力向上剤として HNO_3 （なお、一般にこの種の酸は加水分解反応、即ち、シラノール基の生成反応を促進することはよく知られている。）を使用しているが、これのみでは十分な付着力を得ることができない。従って、この欠点を改善するために該引用公報のものは、処理液にある程度のシロキサン結合を有したポリアルキルシロキサンを含有させるものである。前記引用公報において、具体的な塗布溶液としてポリアルキルシロキサン（平均重合度4量体）、加水分解反応を進めるための酸またはアルカリ、水、及びアルコールからなるアルコール液が示されている。なお、ポリアルキルシロキサンとしては平均2量体から6量体までのものが好ましいとされている。なお、具体的な焼成条件として115℃で10分間、115℃で5分間という条件が開示されている。

【0008】(5) 特開平2-118601号には、防眩性の観察面を有するスクリーンの製造方法において、(a) ガラス支持体を室温より高い第1の温度（例えば48～50℃）に加熱する工程、(b) リチウム安定化シリカゾル水溶液を前記した加熱された支持体の表面に被覆し、かつ乾燥する工程、(c) 前記支持体の表面と被膜を熱源に短時間さらし、第1の温度より高い第2の温度（例えば65℃）に上昇させる工程、(d) 水洗工程、(e) 乾燥工程とから成る工程を含む方法が開示されている。この引用公報のものは、支持体の表面及びその上に形成された被膜の温度を第1の温度よりも高い温度に短時間さらすことにより（例えば、60℃で約30秒間のスキン加熱を採用する。）、被膜の光学的及び物理的特性を現出させるという知見に基づくものと認められる。なお、引用公報は、従来法においては耐摩耗性の被膜を得るためには150～300℃のベーキングが必要であったことを説明している。

【0009】以上のように、各種の被膜対象物上に防眩性のシリカコート膜を形成する方法として種々のものが提案されているが、これらには次のような欠点があり十分に満足できるものではない。

(i) 即ち、珪酸化合物として、単量体（モノマー）性の SiCl_4 を使用する実公昭50-26277号のものは、処理液が塩酸酸性液となるため処理装置（例えばスプレーノズル）の腐食の問題、及び膜特性の点（例えばハロゲンイオンはブラウン管の生命であるエミッシヨンスランプに大きく影響する。）などから十分なものではない。また、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ のアルコール溶液、実際的にはこれに水と硝酸を加えた処理液を使用する特開昭

61-118932号のものは、処理液をブラウン管の前面パネル表面に塗布した後、該塗布面において加水分解反応、縮合反応、ゲル化反応（シラノール基の生成、シロキサン結合の生成と三次元化を生起させるため反応が不均一、不安定であり十分に強固かつ特性に優れたシリカコート膜を得ることができない（この点は、前記したように特開昭63-160131号に指摘されている。）。）。

(ii) また、珪酸化合物として、オリゴマー性の予め加水分解した珪酸エステルのアルコール溶液を使用するもの、実際的にはこれに水、触媒としての酸（またはアルカリ）を加えた処理液を使用する特開昭60-109134号及び特開昭63-160131号のものは、処理液をフェースプレート上に塗布し、該塗布面において加水分解反応の一部、縮合反応、ゲル化反応を生起させるため、前記したと同様に反応が不均一、不安定であり、特に100℃以下の低温焼成においては十分に強固かつ特性に優れたシリカコート膜を得ることができない。即ち、上記したように各引用公報に種々の提案がなされているが、シリカコート法によるノングレア被膜の形成においては、十分な膜特性を確保するために現実的には150℃以上の高温でベーキングが行なわれているのが現状である。更に、オリゴマー性の予め加水分解した珪酸エステルとしてリチウム安定化シリカゾルを使用する特開平2-118601号のものは、低温ででのベーキングに関するものである。しかし、これは前記実公昭50-26277号で引用されている実公昭44-11150号に開示されたものと同種の珪酸のアルカリ塩水溶液（通称水ガラス）を出発物質として使用するものであり、この方法ではアルカリが含有されているため形成膜が空気中の水分と反応して白濁したり、表面が溶出したりする別の大きな問題をかかえている。

【0010】

【発明が解決しようとする問題点】本発明者らは、前記した従来技術の問題点を解消すべく鋭意検討を加えた。特に100℃以下の低温加熱（あるいは焼成）により強固な接着力を有するシリカコート膜を形成する方法について検討を加えた。その結果、低級アルキルシリケートをアルコール媒体中で所定量の水と触媒により所定の加水分解率まで加水分解して調製したアルコール性シリカゾルそれ自体が、低温加熱（焼成）により極めて接着力に優れた硬質の被膜を形成し得ることを見出し本発明を完成するに至った。

【0011】

【問題点を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明は、低温焼成によるシリカコート膜の形成法において、一般式 $\text{Si}(\text{OR})_4 \cdots (1)$ （但し、Rはメチル基またはエチル基を示す。）で表わされる低級アルキルシリケートをメタノール及び／又はエタノール中で加水分解して調製したアルコール性シリカゾルを被覆対

象物上に塗布してコーティング膜を形成し、次いで低温焼成によりシリカコート膜とする低温焼成によるシリカコート膜の形成法に関するものである。

【0012】以下、本発明の技術的構成について詳しく説明する。本発明は、前記したようにシリカコート法ノングレ処理において、焼成工程の条件を極力低温、かつ短時間とするに最適な処理液の開発という課題の中から生まれたものである。焼成工程の条件としては、室温～100℃、好ましくは50～100℃、30～60分という低温短時間の処理条件が前提とされている。種々のシリカコート膜形成用の処理液を検討した結果、前記したアルコール性シリカゾルそれ自体が、低温かつ短時間という焼成条件のもとで各種の被覆対象物上で極めて接着性に優れた硬質のシリカコート膜を形成することができるという知見が見い出された。

【0013】本発明の低温（室温～100℃）焼成によるシリカコート膜の形成法に採用される処理液、特にシリカコート法によるノングレ被膜の形成のために採用される処理液は、前記一般式(1)の低級アルキルシリケートをメタノール及び／又はエタノール媒体中で、かつ触媒のもとで加水分解することにより得られるアルコール性シリカゾルであり、そのゾル粒子の粒径は非常に小さい（1μ以下）のものである。本発明者らにおいて、かかるアルコール性シリカゾルが、どうして低温短時間という条件のもとで接着性に優れた硬質のシリカコート膜を形成するのかという点について十分に解明していないが、ゾル粒子の粒径が小さいこと、従ってゾル粒子の表面積が非常に大きいこと、各粒子表面に多くのシラノール基（Si-OH）が存在することが、低温焼成においても強固な接着性を生むものと考えている。本発明の前記アルコール性シリカゾルからなるノングレ処理液は従来技術のノングレ処理液と比較して、(i) 単量体性モノマーを主成分とした処理液とは明らかに相違し、また(ii) オリゴマー性の珪素化合物、具体的には予め加水分解した珪酸エステルのアルコール性シリカゾルに対し、更に水と触媒を加えてノングレ処理液としたものとも明らかに相違する。本発明のシリカコート法ノングレ処理に適用される前記アルコール性シリカゾルは、一見すると前記(ii)の従来技術と類似しているが、本発明のノングレ処理液は被覆対象物上に適用するに際して、水や触媒を添加する必要はないものである。本発明は、ゾル粒子の粒径が小さいアルコール性シリカゾルそれ自体が、低温かつ短時間の焼成工程により強固な接着性を有しかつ硬質の被膜を与えるという驚くべき事実をベースとしたものであり、従来の常識では理解し得ないものである。

【0014】本発明のシリカコート法ノングレ処理に適用されるアルコール性シリカゾルは、前記した反応条件のもとで調製されなければならない。即ち、一般式(1)の低級アルキルシリケートとして、Rがメチル基ま

たはエチル基でなければならない。また、反応媒体としてメチルアルコール及び／又はエチルアルコールを使用しなければならない。

【0015】次に、加水分解工程について説明する。本発明において、加水分解の触媒として膜特性との関連も重視して一般には酸触媒が使用される。この種の酸触媒としては硝酸、塩酸、酢酸、硫酸などが使用され得る。特に、硝酸は比較的低く（bp 86℃）、また他の酸と比較して酸化力が強く鉄などを腐食させにくいという性質がある。このため硝酸は膜形成時に膜の酸化を促進して強固な膜を形成させるとともに膜中に残留する可能性も低く、また膜形成装置の腐食も抑えることができるので最も好ましい酸触媒である。本発明において加水分解反応は、300～1500%程度の加水分解率が達成されるまで行なわれる。ここでいう加水分解率とは、 $Si(OR)_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4ROH$ なる化学反応式において、

加水分解率(%) = [(反応に使用する水の量(g) / (アルキルシリケートが100%SiO₂になるために必要な水の量(g)))] × 100

のことを意味する。なお、加水分解率が300%未満の場合は、加水分解反応が十分に進行していないために、液中に残留するSi-ORが多くなり接着性が低下する。また、1500%以上の場合は、加水分解が逆に進行し過ぎるために、液中に形成されるシリカゾル粒子が大きくなるため表面積が小さくなり接着性が減少する。より具体的には、テトラメトキシシランまたはテトラエトキシシランのモル数の10倍～20倍程度の水と前記触媒を使用して、室温～50℃（好ましくは室温～30℃）の温度で1時間以上（好ましくは2～5時間）攪拌下で加水分解反応を行えばよい。このようにしてSiO₂濃度として20%以下、好ましくは1～10%の固形分濃度のアルコール性シリカゾルを調製する。

【0016】以上のようにして、調製したアルコール性シリカゾルをシリカコート法によるノングレ処理のための処理液とするには、所望の希釈媒体を用いることができる。この種の希釈液としてはメタノール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、2-ブタノールなどのC₁～C₁₀のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、メチルエチルケトンなどのケトン類、及びこれらの混合溶媒などが挙げられる。なお、これら希釈液を前記アルコール性シリカゾルに加えて希釈し、SiO₂濃度として10%以下、好ましくは5%以下の固形分濃度とする。

【0017】以上のようにして調製されたシリカコート法によるノングレ処理液はポットライフの観点から室温以下に保存するのが望ましい。ノングレ処理に際しては、被覆対象物、例えばCRTフェース面あるいは液晶ディスプレイ面などを40～90℃に加熱し、ここに該ノングレ処理液を塗布し、塗布後60～100℃の

温度で、30～60分間焼成すればよい。これにより強固な接着力を有するとともに表面硬度の高いシリカコート膜が得られる。前記したノングレア処理液をCRTフェイス面などに塗布するには、スプレー法、ディップ法、ロールコート法、スピナーコート法などいずれでも可能である。また、スプレー装置としては、本発明者らが先に提案した連続式噴霧塗装装置（特願昭62-296067号）を使用してもよい。即ち、搬送される被塗装物の上部に固定され、かつ被塗装物に塗布液を噴霧状に塗布する連続式噴霧塗装装置において、噴霧塗装部が

* 両端部に噴霧ノズルを固定した所定長の回転アーム、

* 前記回転アームを該アームの中心部に設けられた回転中心軸を中心として被塗装物の搬送方向に対し所定の角度の互いに対称の一对の扇形を描くように往復動させて、回転アームの両端部に固定された噴霧ノズルの被塗装物表面に対する回転軌跡が相互に逆向きの円弧を形成するようにした回転機構、

(2) シリカコート法ノングレア処理液の調製例（配合割合は重量%）

(i) メチルシリケート系アルコール性シリカゾル

（前記(1)-(i), 実施例1）……50%

I P A …………… 50%

(ii) エチルシリケート系アルコール性シリカゾル

（前記(1)-(ii), 実施例1）……50%

I P A …………… 50%

(iii) エチルシリケート40-1（注1）（比較例1）

エチルシリケート40の60gを4つ口丸底フラスコ2lに入れ、MeOH 445.9gを加え、液温を30℃に一定に維持しながら攪拌し液を均一にした。次に、

(iv) メチルシリケート51（注2）（比較例2）

エチルシリケート51の47.1gを4つ口丸底フラスコ2lに入れ、MeOH 455.6gを加え、液温を30℃に一定に、維持しながら攪拌し液を均一にした。次に、水94.3gにHNO₃ 3.0gを加えた水溶液を加え、30℃にて5時間攪拌した。その後IPA 600gを加えて試料とした。

(v) エチルシリケート40-2（注3）（比較例3）

エチルシリケート40の60gを4つ口丸底フラスコ2lに入れ、IPA 800g, n-BuOH 240gを加え、液温を30℃に一定に維持しながら攪拌し液を均一にした。次に、水90gにHCl 10gを加えた水溶液を加え、30℃にて1時間攪拌して試料とした。

（注1）テトラエトキシシランの5量体が主成分である。

（注2）テトラメトキシシランの4量体が主成分である。

* からの連続式噴霧塗装装置を使用してもよい。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳しく説明する。

(1) アルコール性シリカゾルの調製例

(i) メチルシリケート系アルコール性シリカゾル

テトラメトキシシラン61.5gを4つ口丸底フラスコ1lに入れ、MeOH 463.9gを加え、液温を30℃に一定に維持しながら攪拌し液を均一にした。次に、水71.6gにHNO₃ 3.0gを加えた水溶液を加え、30℃にて5時間攪拌した。

(ii) エチルシリケート系アルコール性シリカゾル

テトラエトキシシラン85.7gを4つ口丸底フラスコ1lに入れ、MeOH 356.7gを加え、液温を30℃に一定に維持しながら攪拌し液を均一にした。次に、水154.6gにHNO₃ 3.0gを加えた水溶液を加え、30℃にて5時間攪拌した。

* 【0019】

（注3）テトラエトキシシランの5量体が主成分である。

【0020】（3）シリカコート法ノングレア被膜の形成とその特性

前記シリカコート法ノングレア処理液を下記要領でテストピースに塗布、焼成し、次いで被膜特性を評価した。結果を表1に示す。

(i) テストピース…*12インチCRT

(ii) 処理方法

(a) 予熱 *60℃×1.5時間（電気恒温乾燥器中）

(b) スプレー条件*スプレーノズル……スプレーイングシステムジャパン社製、2流体ノズル、φ=0.4mm

*距離……25cm

40 *流量……10ml/分

*スプレー時間……60秒

*空気圧……2.0Kq/cm²

(c) 焼成条件 *遠赤外線焼成炉を使用

*昇温速度（60→100℃）……8℃/分

*焼成……60℃または100℃、30分

(iii) 評価方法

(a) グロス値測定 日本電色工業（株）製 VG-2P-D3を用いてJIS Z 8741に準拠して測定。

測定条件 Gs（60°）

50 (b) 消しゴム試験 LION No. 50-30を用いて

消しゴム試験器により往復摩擦試験を行ない、200回後のグロス値と初期値を比較($\Delta G200$)し、また肉眼にて表面状態を観察する。

測定条件 荷重 1Kg

(c) 鉛筆硬度試験 JIS K 5400 (6; 14) *

* 鉛筆引っかき試験に準拠して測定。

(d) ギラツキ ブラウン管を点灯させ、ブラウン管表面のギラツキを肉眼にて観察する。

【0021】

【表1】

<表1>

	初期グロス値 (%)	$\Delta G200$ (%)	ギラツキ	鉛筆硬度	焼成条件
実施例 1	47.6	2	0	9H	100℃, 30分
	43.2	2	0	9H	60℃, 30分
実施例 2	54.0	1	0	9H	100℃, 30分
	53.0	1	0	9H	60℃, 30分
比較例 1	50.0	7	0	6H	60℃, 30分
比較例 2	51.1	7	0	6H	60℃, 30分
比較例 3	56.6	7	0	6H	100℃, 30分
	52.1	13	0	5H	60℃, 30分

【0022】表1より、実施例のものは比較例のものと比較してギラツキの点では殆ど同じであった。しかしながら、消しゴム試験及び鉛筆硬度試験の結果においては著しい差が認められた。特に、実施例のものは比較例3の180℃, 30分焼成時と殆ど変わらない結果を示した。なお、実施例の60℃, 30分焼成時の膜硬度は、シリカコート法ノングレア膜として使用に耐え得るもの

である。

【0023】

【発明の効果】本発明により、従来と比較して格段に低温サイド(室温~100℃)で焼成することができ、かつ、種々の被覆対象物上に強固な接着力を有するとともに硬質のシリカコート膜を形成することができる。